



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01M 8/02, 8/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/44059</p> <p>(43) 国際公開日 2000年7月27日 (27.07.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00256</p> <p>(22) 国際出願日 2000年1月20日 (20.01.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/13437 1999年1月21日 (21.01.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 吉武 優 (YOSHITAKE, Masaru)[JP/JP] 柳沢栄治 (YANAGISAWA, Eiji)[JP/JP] 遠藤栄治 (ENDO, Eiji)[JP/JP] 国狭康弘 (KUNISA, Yasuhiro)[JP/JP] 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL</p> <p>(54) 発明の名称 固体高分子電解質型燃料電池</p> <div data-bbox="519 1239 1071 1638"> </div> <p>(57) Abstract A solid polymer electrolyte fuel cell comprises a plurality of film-electrode units, each including solid polymer electrolyte on film between a fuel electrode and an air electrode, and the film-electrode units are stacked with separators between them. The separator is composed of a metal-nonmetal composite, which includes a fuel gas channel, an oxidant channel, and a coolant channel. The separator has metal faces in contact with the coolant channel and nonmetal faces in contact with the film-electrode units. Since the separator is lightweight, airtight and capable of maintaining its shape, the solid polymer electrolyte fuel cell can maintain its stabilized high performance for a long time.</p>		

(57)要約

膜上の固体高分子電解質と該電解質を介して対向する一対の燃料極及び空気極とを有する膜-電極接合体を、セパレータを介して複数積層してなる固体高分子電解質型燃料電池において、前記セパレータとして燃料ガスの流路と酸化剤の流路と除熱用の流体流路とを有し、少なくとも除熱用の流体流路の側壁は金属で構成され、少なくとも膜-電極接合体と接する面は非金属で構成される、金属-非金属複合材質からなるセパレータを使用する。上記セパレータは、形状安定性及び気密性に優れ軽量であるため、当該セパレータを有する固体高分子電解質型燃料電池は長期間安定して高性能を維持できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TO	トーゴ
BG	ブルガリア	CM	カンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## 固体高分子電解質型燃料電池

技術分野

本発明は、固体高分子電解質型燃料電池、特にそのためのセパレータに関する。

背景技術

固体高分子電解質型の水素－酸素燃料電池は、その出力特性が優れることから、自動車等への適用が期待されている。上記燃料電池を実用化するため、燃料及び空気の利用率の高い運転条件下でも長期間安定してエネルギー効率がよく、出力密度が高い燃料電池セルの開発が要求されている。

固体高分子電解質型燃料電池は一般に、一対の発電用電極（燃料極及び空気極）を固体高分子電解質を介して対向させ、この一対の電極と電解質とを接合して膜－電極接合体を形成し、該接合体をセパレータを介して複数積層し、全体を締めつけて一体化した構成（スタック）となっている。

ここでセパレータは、電極に燃料ガス及び酸化剤ガス（例えば空気）を供給するための流路を有し、かつ隣接する2つの接合体間の仕切り板となる。したがってセパレータには、ガス透過性が低いこと、軽量であること、燃料電池の動作温度の室温から150℃近傍までの温度で水蒸気雰囲気中に曝された場合の耐食性、耐酸化性に優れること、長期間良好な導電性を有すること、機械加工できること等の特性が要求される。また、セパレータは電池の反応により生じた電気及び熱を効率よく電池系外に取り出すため、電気及び熱の良導体であることも必要である。

従来のセパレータ材料として人造黒鉛、ガラス状炭素等の炭素系バルク材料が知られているが、炭素系材料は韌性に乏しく脆いため、圧縮応力以外の応力や機械的衝撃が加わりうる条件下でセパレータとして使用する場合、以下の問題が生じる。すなわち、セパレータ自体が破壊されて形状を維持できない、亀裂が生じ気密性を維持できない、機械的な成形・加工が困難で加工コストが高い、リサイクルしにくい等の問題である。

上記の問題を解決するための手段として、膨張黒鉛（例えば、商品名：グラフ

オイル、UCAR社製）と呼ばれる扁平な黒鉛粉体粒子を、酸等により分散処理し、結合剤を加えて成形した成形体をセパレータとして使用することが提案されている。この成形体は、プレス加工等の機械加工が可能なフレキシブルな材料であり、靱性、耐機械的衝撃性に関する問題は改善されている。しかし、前記成形体は機械的強度が弱く、薄くすると形状を維持しにくかったり、小さな応力が付加されても変形しやすい問題がある。

また、燃料電池は特に自動車用電源として使用するには小型軽量で高出力であることが必要であり、単位体積あたりの電力を大きくし、電池の反応及び通電にともなって発生する熱をコンパクトな構造で冷却することが必要である。特に電気伝導性の高い、フッ素を含む固体高分子電解質を使用する場合は、該電解質の耐熱温度が通常あまり高くないためこの冷却は必須となる。セパレータに形成された狭隙で長い流路に流体を高流速を維持して流す、具体的には高圧力で水を流すと最もコンパクトな構造で冷却できる。しかし、上記の膨張黒鉛をセパレータ材料として用いた場合、高温において水分の存在下でセパレータを保持すると、グラファイト積層粒子間に水分が侵入し、形状が維持できず、長期的信頼性に欠ける問題がある。

上記の炭素系材料からなるセパレータの問題を解決するための手段として、セパレータ材料として表面処理したステンレス鋼、チタン、アルミニウム等の金属を使用する試みがなされている（例えば、EP0780916）。金属を用いると機械加工が容易となり、薄くても強度が大きく、靱性、耐機械的衝撃性、流体遮断性、及び熱・電気の伝導性に優れる。しかし、金属材料は比重が大きい（例えばステンレス鋼は8.0、チタンは4.5、アルミニウムは2.7である）ため、燃料電池の単位質量あたりの出力が低い問題がある。

そこで本発明は、成形加工しやすい材料からなり、圧縮応力以外の応力、機械的衝撃、振動等が加わっても形状及び気密性を維持でき、燃料電池の作動温度の室温から150℃近傍までにおいて水蒸気雰囲気や曝されても長期にわたって初期の良好な導電性を維持でき、軽量かつ工業的に実用性があるセパレータを有する固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、膜状の固体高分子電解質と該電解質を介して対向する一対の燃料極及び空気極とを有する膜－電極接合体を、セパレータを介して複数積層してなる固体高分子電解質型燃料電池において、前記セパレータは、前記燃料極に燃料ガスを供給する燃料ガス流路と、前記空気極に酸化剤を供給する酸化剤流路と、反応にともなって発生する熱を電池系外に取り除くための流体流路と、を有しており、かつ前記セパレータは膜－電極接合体と接する面が非金属からなり、前記流体流路の側壁が金属からなる金属－非金属複合材料からなることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

本発明において、セパレータは、燃料極及び空気極にそれぞれ燃料ガス及び酸化剤を提供する役割と、電池の反応及び通電にともなって発生する熱を電池系外に取り除くための除熱用の流体を流す役割を有している。ここで酸化剤としては主に空気が使用されるため、酸化剤が供給される電極を本明細書では空気極とよぶ。除熱用の流体としては、効率的に熱を除去できるため、水が好ましい。さらにセパレータは、隣接する2つの膜－電極接合体の間にガスや水分の透過が起らないように遮断する役割、及び発生した電流を伝達する役割を有している。

燃料ガス流路及び酸化剤流路は、通常セパレータの表面に形成されるリブにより形成される溝からなる。これらのガス流路は複数の直線状又は曲線状の溝からなっているもよいが、ガスの入口と出口がそれぞれ1個ずつで蛇行した溝がセパレータ表面の全面に形成されていてもよい。

本発明におけるセパレータは、金属－非金属複合材料からなり、少なくとも除熱用の流体流路の側壁は金属からなる。したがって、燃料電池の作動温度の150℃程度までの温度において前記側壁が除熱用の流体である水に曝されていても、セパレータ内部に除熱用の水分が侵入することがなく、セパレータの形状は維持できる。

また、本発明におけるセパレータは、少なくとも膜－電極接合体と接する面は非金属からなる。セパレータは電流を伝達する役割を有するので、前記非金属は導電性の高い炭素材料からなることが好ましい。特に、膨張黒鉛の粒子を酸等により分散処理し、結合剤を加えて成形した成形体からなることが好ましい。この成形体は、プレス加工等の機械的加工をしやすく、軽量である。

本発明におけるセパレータを軽量化するには、金属－非金属複合材料において非金属が占める割合ができるだけ多いことが好ましい。したがって、この点では流体流路の側壁以外は全て非金属により構成されることが好ましい。しかしセパレータの製造の容易性及びセパレータの高強度化のためには、内部に流体流路を有する金属からなる層（以下、金属層という。）を、表面にガス流路を有する非金属からなる層（以下、非金属層という。）2枚の間に挟んで接合してセパレータを構成することが好ましい。このとき、2枚の非金属層は、ガス流路が表面に配置されるように金属層を挟む。

この場合、非金属層は上記の膨張黒鉛の粒子からなる成形体であってもよいが、高導電性の炭素材料を含む導電ペーストを使用し、印刷法や塗工法等により金属層上に形成されてもよい。

本発明においてセパレータを構成する金属は、アルミニウムを金属全質量の80%以上含む金属、チタンを金属全質量の80%以上含む金属及びステンレス鋼からなる群から選ばれる1種であることが好ましい。ここでいう金属には合金も含まれる。これらの金属は、薄くても強度が高く、振動、機械的衝撃等の動的要因、及び引張、圧縮等の静的機械的負荷に対する信頼性が優れている。また、水等の流体に長期的に高温で曝されても形状を維持でき、熱・電気の伝導性にも優れている。

上記のアルミニウムを含む金属又はチタンを含む金属において、それぞれの主成分であるアルミニウム又はチタンの含有量が80%未満であると、セパレータを構成する金属の比重が大きくなるので好ましくない。アルミニウム又はチタンの含有量は特には90～98%であるのが好ましい。

アルミニウムを主成分とする金属は、軽量でリサイクルが容易で機械加工しやすいので好ましい。アルミニウム合金としては、マグネシウム、マンガン、シリコン、銅、ニッケル、リチウム、亜鉛、鉛、ビスマス、チタン及びスズからなる群から選ばれる1種以上の金属とアルミニウムとの合金が好ましく、例えばジュラルミン、シルミン、ヒドロナリウム、アンチコロダール等が挙げられる。

また、チタンを主成分とする金属は、単位重量あたりの機械的強度が高く、耐食性が比較的高いので好ましい。例えば、アルミニウム、鉄、バナジウム、モリ

ブデン、マンガン、クロム、ジルコニウム、スズ、シリコン、パラジウム、タンタルからなる群から選ばれる1種以上の金属とチタンとの合金は耐食合金であり好ましい。

また、ステンレス鋼は、単位体積あたりの機械的強度が高く、耐食性が比較的高いので好ましい。ステンレス鋼としては特に限定されず、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系のいずれも使用できる。耐食性の点から、特にオーステナイト系ステンレス鋼が好ましい。

前記金属からなる流体流路の側壁の表面、すなわち流体と接する前記金属の表面には、セラミックスを含み抵抗率が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に $3 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の被膜が形成されていることが好ましい。セラミックスを含む被膜が形成されていることにより、金属の表面の酸化による劣化を防げる。被膜の抵抗率が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、燃料電池全体の抵抗率が高くなり、エネルギーを効率良く取り出せないおそれがある。この被膜は、セラミックスのみからなる被膜であっても金属にセラミックスが分散された被膜でもよい。

また、セパレータを構成する金属と非金属との界面には、セラミックスを含み抵抗率が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である層が配置されていることが好ましい。固体高分子電解質型燃料電池では、電池の反応にともなって空気極で水が生成される。また通常、固体高分子電解質のイオン伝導性を保つため、電解質を乾燥させないように燃料ガス及び酸化剤ガスは湿潤させてそれぞれの流路に供給されている。これらの生成水及びガスに含まれる水蒸気は、除熱用流体である水のように急速かつ大量に流れることがないため、これらにセパレータの非金属部分が曝されてもセパレータの形状は崩れない。

しかし、これらの水分はセパレータの非金属部分を浸透して金属と非金属の界面まで到達することがある。その結果、非金属と接する金属の表面が酸化され、導電性が低下するおそれがある。このとき、金属と非金属との界面に金属に比べ耐久性に優れたセラミックスからなる層が存在すると、金属の劣化を防げる。また、このセラミックスからなる層の抵抗率が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、燃料電池全体の抵抗率が高くなり、エネルギーを効率良く取り出せないおそれがある。この層の抵抗率は、特に $3 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好まし

い。この層は、セラミックスのみからなる層であっても金属にセラミックスが分散された層でもよい。

#### 図面の簡単な説明

図 1 (a) 本発明の実施態様のセパレータの平面図である。

(b) 図 1 (a) の A-A' 線に沿った断面図である。

図 2 (a) 本発明の実施態様のセパレータの金属層を形成する金属基体の平面図である。

(b) 図 2 (a) の B-B' 線に沿った金属基体の断面図と該金属基体と対の金属基体の断面図である。

図 3 本発明の固体高分子電解質型燃料電池の断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の態様を図 1、図 2 及び図 3 を用いて説明する。

図 1 (a) は空気極側又は燃料極側からみたセパレータ 7 の平面図、図 1 (b) はセパレータ 7 の図 1 (a) の A-A' 線に沿った断面図である。セパレータ 7 は、非金属層 1 a と非金属層 1 b の間に金属層 2 が配置されてなる。

非金属層 1 a 及び 1 b の表面にはそれぞれガス流路 3 a 及び 3 b が形成されており、ガス流路 3 a 及び 3 b は、図 1 (b) に示すとおり、非金属層 1 a 及び 1 b の表面に形成された溝からなる。この溝は、ガスの入口と出口となる部分が 1 個ずつあり、非金属層 1 a 及び 1 b の表面全体に蛇行して形成されている。溝を有する面は膜－電極接合体と接し、ガス流路 3 a 及び 3 b からガスが膜－電極接合体に供給される。

非金属層 1 a 及び 1 b の表面で膜－電極接合体と接する部分は、フッ素を含む撥水剤で表面処理されていることが好ましい。表面の撥水剤の存在により、膜－電極接合体で反応により生成された生成水が非金属層 1 a 及び 1 b に滞留するのを防ぎ、膜－電極接合体への燃料ガス又は酸化剤ガスの供給を良好に保てる。また、非金属層内部への水分の侵入による非金属層の膨潤も防止できる。

金属層 2 には除熱用の流体流路 4 が内部に形成されているが、この金属層 2 を図 2 (a) 及び (b) により詳しく説明する。図 2 (a) は、セパレータの金属層 2 を構成する金属基体 2 a の平面図、図 2 (b) は、図 2 (a) の B-B' 線



に沿った断面図と、金属基体 2 a と対の金属基体 2 b の断面図である。金属基体 2 b には、除熱用の流体流路となる溝が金属基体 2 a とは対称的に形成されている。

金属層 2 は図 2 (b) のように、対となる金属基体 2 a と金属基体 2 b とを、除熱用の流体流路を構成する溝 4 a 及び 4 b の位置が合致するように溝が形成された面を対向させ、重ね合わせて接触する面 7 a 及び 7 b を接合することにより得られる。このときの接合方法としては、溶接、ろう付け、拡散接合、接着剤による接着等が挙げられる。

金属基体 2 a 及び 2 b にそれぞれ形成された、除熱用の流体流路を構成する溝 4 a 及び 4 b の表面には、それぞれセラミックスを含む被膜 5 a 及び 5 b が形成されている。したがって、除熱用の流体が直接接触するのはこの被膜 5 a 及び 5 b である。

また、金属基体 2 a 及び 2 b の除熱用の流体流路 4 a 及び 4 b が形成されていない面の表面には、それぞれセラミックスを含み、金属層と非金属層の界面に配置される層 6 a 及び 6 b が形成されている。

被膜 5 a 及び 5 b と金属層と非金属層の界面に配置される層 6 a 及び 6 b は、いずれもセラミックスを含み抵抗率が  $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下の層であり、構成材料は同じでも異なってもよいが、好ましい成分及び形成方法は共通するので以下にまとめて被膜の説明として説明する。

被膜に含まれるセラミックスとしては、燃料電池を動作させる室温から 150℃ 近傍までの温度範囲で水蒸気雰囲気中においても耐食性に優れ、安定した抵抗率を維持できるものが好ましく、金属の窒化物、ホウ化物、炭化物、ケイ化物、リン化物又はこれらの複合化合物が好ましい。該金属としては、イットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム等の希土類元素、鉄、ニッケル、コバルト、クロム、ニオブ、タンタル、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ハフニウム、パラジウム、タングステン、モリブデン等が好ましく用いられる。セラミックスとしては、具体的には、炭化チタン、ホウ化チタン、窒化チタン、ケイ化タングステン、窒化タンタル等が好ましい。これらは単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもよい。

金属にセラミックスが分散された被膜の場合、該金属としては耐食性に優れるものが好ましく、白金族元素、金、ニッケル及びタングステンからなる群から選ばれる１種以上が好ましい。この被膜中のセラミックスの含有量は、被膜全質量の１～９０％、特に１０～６０％が好ましい。

金属表面に形成される被膜の厚さは、０．１μｍ～０．３ｍｍ、特に１μｍ～０．１ｍｍであるのが好ましい。０．１μｍより薄いと十分な耐食性を有する連続した被膜又は層を形成するのが困難になる。０．３ｍｍより厚いと、抵抗率の低い材料を用いても被膜又は層の抵抗が高くなり燃料電池から効率良くエネルギーを取り出しにくい。また、燃料電池の単位体積あたりの出力が小さくなる。

金属表面に形成される被膜は、例えば帯状、線状、島状、点状等の形状で形成される。被膜又は層は規則的に形成されても不規則に形成されてもよく、被膜の厚さは均一でもよく、不均一でもよい。

被膜の形成方法としては、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スプレー法、溶射法、イオンプレーティング法等の厚膜形成法、ＣＶＤ法、スパッタ法等のＰＶＤ法等の薄膜形成法等いずれも使用できる。また、セラミックスを分散剤とし金属を結合剤としてめっきを行う分散めっき法によって、金属にセラミックスが分散された被膜を形成してもよい。上記分散めっき法は簡便であり、かつセパレータを構成する金属とセラミックスとの熱膨張係数が大きく異なっても被膜が剥離するおそれがなく被膜を金属基体と強固に接合できるので、工業的規模で製造する場合にも好ましい。

また、上記被膜と金属基体の間には、密着性を向上させるための中間層が存在してもよい。中間層としては、例えばチタン、ニッケル、コバルト、金、白金等の耐食性に優れた金属の層が挙げられる。

金属層２の厚さは、少なくとも非金属層１ａ及び１ｂを除熱用の流体と十分に遮断できる厚さが必要である。また、燃料電池の単位重量あたり及び単位体積あたりのエネルギー密度を高めるためには金属層２の厚さは薄いほど好ましい。したがって、金属層２の厚さは１μｍ～２ｍｍ、特に１０μｍ～１ｍｍが好ましい。

一方、非金属層１ａ及び１ｂの厚さは、１μｍ～１ｍｍが好ましい。１μｍ未

満では実質的に金属層 2 と膜・電極接合体を隔絶できず、1 mm を超えると非金属層の脆性が顕著となり、機械的強度、信頼性が低くなるおそれがある。より好ましくは  $10\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \text{mm}$  である。

非金属層 1 a 及び 1 b が膨張黒鉛等の成形体からなるときは、非金属層 1 a 及び 1 b と金属層 2 との接合方法としては、例えば加圧により接合又は銀ろうによって接着し接合することが好ましい。また、金属層 2 上に高導電性炭素材料等を含む導電ペーストを用いて印刷や塗工により非金属層 1 a 及び 1 b を形成したり、蒸着法（化学蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法等の物理蒸着法）、溶射法等の薄膜形成法等によって非金属層 1 a 及び 1 b を形成してもよい。

印刷法や塗工法としては、スクリーン印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷、静電塗装、ドクターブレード法、スプレー法等が挙げられる。これらの方法によれば、金属層 2 上又は金属層と非金属層の界面に配置される層 6 a 及び 6 b 上に、ガス流路を有する非金属層 1 a 及び 1 b を低コストで容易に形成できるので好ましい。印刷や塗工により得られた非金属層 1 a 及び 1 b は、焼成した後、プレス加工等により加圧して高密度化することにより、導電性及び機械強度を向上させるとさらに好ましい。

導電ペーストを使用する場合、その溶媒としては、ケロシン、石油ナフサ等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン、芳香族ナフサ等の芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエーテル類、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のグリコールエーテル類、アマニ油、麻実油等の動植物油等が挙げられる。また、必要に応じてバインダを含有させることもでき、バインダとしてはアクリル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン、ポリエステル、尿素等の合成樹脂や、硝化綿、エチルセルロース、セルローズアトプチレート等の繊維が挙げられる。

焼成温度は、バインダの炭化をすすめかつ金属層を酸化させないように、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$  とすることが好ましい。また、プレス加工は一軸成形でも静水圧による成形でもよいが、非金属層を高密度化させて導電性を高めるために  $10 \sim 200\ \text{kg}/\text{cm}^2$  とすることが好ましい。

図3には、上述したセパレータ7を用いた、本発明の固体高分子型燃料電池12の断面図を示している。膜状の固体高分子電解質10の片面には燃料極8が、もう一方の面には空気極9が配置され、膜－電極接合体11が構成されている。膜－電極接合体11は、セパレータ7を介して複数積層され、セパレータ7から燃料極8には水素を含む燃料ガスが、空気極9には酸素を含む酸化剤ガスが供給される。

膜－電極接合体11は、例えば以下のようにして得られる。白金等の金属触媒を活性炭等の炭素材料に担持させた触媒と撥水剤等との混合物をカーボンペーパーに塗布又は噴霧してガス拡散電極を作製する。この電極を2枚作製し、燃料極8及び空気極9とする。次いで、燃料極8と空気極9を対向させ、間にイオン交換膜からなる固体高分子電解質10を挟み、ホットプレス法により接合して空気極－固体高分子電解質－燃料極を一体化して膜－電極接合体11を得る。

上記イオン交換膜としては、化学的、電氣的安定性の点からスルホン酸基を有する含フッ素カーボン重合体からなることが好ましい。

本発明の固体高分子電解質型燃料電池12を例えば自動車用のエンジンの用途等のように作動中に振動したり衝撃が付与されうる環境下で使用すると、炭素材料からなるセパレータを用いた燃料電池に比べ、電池の作動の長期的信頼性が顕著に向上する。

さらに、セパレータの除熱用の流体と接する部分や非金属層と金属部の界面にセラミックスを含む層を形成することにより、長期間にわたって初期とかわらない安定な燃料電池の性能を維持できる。

以下に本発明を実施例（例1～4）及び比較例（例5、6）により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[例1]

幅150mm、高さ150mm、厚さ0.3mmであり、JIS-H4000に規定される合金番号A5052のアルミニウム合金（アルミニウム含有量96%）からなる金属基体をプレス加工して、片面に幅1.5mm、深さ0.15mmの除熱用の流体流路となる溝を図2（a）のような形状で形成した。この溝の表面及び溝が形成されていない面の表面に、イオンプレーティング法により厚さ

0.5  $\mu\text{m}$ のTi層を下地層として形成し、さらにその上に厚さ10  $\mu\text{m}$ の窒化チタン被膜を形成した。この窒化チタン被膜の抵抗率は、 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

上記金属基体と溝が対称的に形成されている以外は同じ金属基体を作製し、図2 (b) に示すように、この2枚の金属基体の溝の位置が合致するように溝が形成された面を対向させて2枚の金属基体を重ね合わせ、溶接して接合し、セパレータを構成する金属層を得た。

次に、厚さ1.5 mmの膨張黒鉛（商品名：グラフォイル、UCAR社製）を用い、プレス加工により片面に幅2 mm、深さ0.35 mmのガス流路となる溝を図1 (a) 及び (b) に示すような形状で形成し非金属層とした。なお、図1 (a) に示すように溝は蛇行して形成されているため、蛇行することにより平行となりあう溝どうしの間隔は、3 mmとなるようにした。この非金属層としては、図1 (b) に示すように、溝の位置をずらして形成したものを2枚作製した。

上記2枚の非金属層を、溝が形成されていない面を対向させ、間に上記金属層を挟んで重ねた。この状態で非金属層－金属層－非金属層の3層を加圧接合してセパレータとした。

次に、カーボクロスの片面に、白金を担持したカーボンブラックからなる触媒を塗布して触媒層を形成し、ガス拡散電極を得た。このガス拡散電極2枚の触媒層が形成された面を対向させ、その間にパーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換膜（商品名：フレミオンR、旭硝子社製）を挟み、ホットプレスして膜－電極接合体を得た。

上記セパレータ20枚と上記膜－電極接合体19枚とを交互に積層し、全体を締め付けて固体高分子電解質型燃料電池を作製した。この燃料電池を10個作製し、それぞれにつき落下試験を10回繰り返した。落下試験は、セパレータの面を下に向け、厚さ5 cmの鋼板上に高さ50 cmの位置からまっすぐに落下させた。落下試験後、5 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で空気をセパレータのガス流路に流してガスリーク試験を行ったところ、10個とも気密性に問題はなかった。

上記燃料電池のうちの1個を取り出し、燃料ガスとして常圧の水素ガス及び酸

化剤として常圧の空気を、利用率がそれぞれ70%及び40%となるようにガス流路に流した。また、水道水を水圧5 kg/cm<sup>2</sup>にて除熱用の流体流路に流して冷却しながら、燃料電池を80℃にて140 Aの電流を流し、初期の電圧を初期出力として測定した。その後電流を流し続け、5000時間経過した後の電圧を測定し、初期の電圧値に対する割合(%)を相対出力として算出した。結果を表1に示す。

[例2]

幅150 mm、高さ150 mm、厚さ0.2 mmであり、純度99.4%のチタンからなる金属基体を用い、エッチング加工により片面に除熱用の流体流路となる溝を例1と同様の形状に形成した。この溝の表面及び溝が形成されていない面の表面に、窒化チタンの粒子(結晶粒子径の分布範囲0.1~3 μm、抵抗率 $4.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ )を分散させたニッケルワット浴を用いてメッキし、厚さ10 μmの被膜を形成した。この窒化チタン/ニッケル被膜の抵抗率は、 $3.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

上記のチタンからなる金属基体とは対称的に溝が形成されている以外は同じ対となる金属基体を作製し、例1と同様にして一对の金属基体2枚を接合し、セパレータを構成する金属層を得た。

上記金属層を用いた以外は例1と同様にしてセパレータを作製し、例1と同様にして固体高分子型燃料電池を作製し、例1と同様の落下試験を行い、さらにガスリーク試験を行ったところ、気密性に問題はなかった。次いで例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[例3]

幅150 mm、高さ150 mm、厚さ0.15 mmのSUS316からなる金属基体を用い、例1と同様にして片面に除熱用の流体流路となる溝を形成した。この溝の表面及び溝が形成されていない面の表面に、スパッタ法によりケイ化モリブデンからなる厚さ0.3 μmの被膜を形成した。このケイ化モリブデン被膜の抵抗率は、 $2.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

上記のSUS316からなる金属基体と対称的に溝が形成されている以外は同じ対となる金属基体を作製し、例1と同様にして一对の金属基体2枚を接合し、

、セパレータを構成する金属層を得た。

上記金属層を用いた以外は例1と同様にしてセパレータを作製し、例1と同様にして固体高分子型燃料電池を作製し、例1と同様の落下試験を行い、さらにガスリーク試験を行ったところ、気密性に問題はなかった。次いで例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

〔例4〕

幅150mm、高さ150mm、厚さ0.15mmのSUS316からなる金属基体を用い、例1と同様にして片面に除熱用の流体流路となる溝を形成した。この溝の表面及び溝が形成されていない面の表面に、スパッタ法により炭化タングステンからなる厚さ0.7 $\mu$ mの被膜を形成した。この炭化タングステン被膜の抵抗率は、 $3.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

上記のSUS316からなる金属基体と対称的に溝が形成されている以外は同じ対となる金属基体を作製し、例1と同様にして一对の金属基体2枚を接合し、セパレータを構成する金属層を得た。

次に、平均粒径35nmのカーボンブラック粒子（ケッチェンEC）をエチルセルロース樹脂をバインダとしキシレンとエチルカルビトールとの体積比で1：1の混合溶媒に分散させた導電ペースト（カーボンブラック：バインダ：混合溶媒は質量比で30：30：40）を、上記金属層の両面（炭化タングステン被膜の上）にスクリーン印刷法により塗工した。溶媒を除去するために140℃で30分乾燥した後、大気中で350℃にて3時間焼成した。次いで面方向に垂直に30kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えることにより、ガス流路となる溝部分の厚さが15 $\mu$ mでありリブの部分の厚さが0.2mmである以外は例1と同様の形状の非金属層を形成し、これをセパレータとした。

上記セパレータを用いた以外は例1と同様にして固体高分子型燃料電池を作製し、例1と同様の落下試験を行い、さらにガスリーク試験を行ったところ、気密性に問題はなかった。次いで例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

〔例5〕

例1におけるアルミニウム合金からなる基体のかわりに該基体と同じ大きさの膨張黒鉛からなる基体を用い、片面に除熱用の流体流路となる溝を例1と同様の

形状に形成した。

上記の膨張黒鉛からなる基体とは溝が対称的に形成されている以外は同じ対となる基体を作製し、溝の位置が合致するように一对の基体2枚の溝が形成された面を対向させて一对の基体を重ね合わせ、これを金属層のかわりに用いた以外は例1と同様にして固体高分子型燃料電池を作製した。例1と同様の落下試験を行い、さらにガスリーク試験を行ったところ、気密性に問題はなかった。次いで例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[例6]

例1における非金属層と同じ大きさで同じ形状の層を例1で使用したアルミニウム合金を用いて作製した。この層を非金属層のかわりに用い、金属層との接合を機械加工により行った以外は例1と同様にしてセパレータを作製した。

このセパレータを用いた以外は例1と同様にして固体高分子型燃料電池を作製した。例1と同様の落下試験を行い、さらにガスリーク試験を行ったところ、気密性に問題はなかった。次いで例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

表1

	初期出力 (V)	相対出力 (%)
例1	0.725	98
例2	0.730	96
例3	0.720	97
例4	0.715	96
例5	0.735	60
例6	0.725	85

産業上の利用の可能性

本発明によれば、圧縮応力以外の応力や機械的衝撃が付与されうる環境条件下で固体高分子電解質型燃料電池を使用した場合でも、セパレータは破壊されたり亀裂を生じることなく、初期の形状を維持して燃料電池の気密性を維持できる。また、本発明におけるセパレータは、機械的な成形、加工が容易でありリサイクルもしやすい。さらに、本発明におけるセパレータは従来の金属製セパレータに比べ軽量である。したがって、本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、軽量で



高出力であり、長期的に耐久性に優れている。

## 請求の範囲

1. 膜状の固体高分子電解質と該電解質を介して対向する一対の燃料極及び空気極とを有する膜－電極接合体を、セパレータを介して複数積層してなる固体高分子電解質型燃料電池において、

前記セパレータは、前記燃料極に燃料ガスを供給する燃料ガス流路と、前記空気極に酸化剤を供給する酸化剤流路と、反応にともなって発生する熱を電池系外に取り除くための流体流路と、を有しており、

かつ前記セパレータは、膜－電極接合体と接する面が非金属からなり、前記流体流路の側壁が金属からなる金属－非金属複合材料からなることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

2. 前記セパレータは、表面に前記燃料ガス流路を有する非金属からなる層と、内部に前記流体流路を有する金属からなる層と、表面に前記酸化剤流路を有する非金属からなる層とを積層されてなり、かつ前記燃料ガス流路及び前記酸化剤流路はセパレータの表面に配置されている請求の範囲 1 に記載の固体高分子型燃料電池。

3. 前記金属は、アルミニウムを 80 % 以上含む金属、チタンを 80 % 以上含む金属及びステンレス鋼からなる群から選ばれる 1 種であり、かつ前記非金属は、炭素材料を主成分とする請求の範囲 1 又は 2 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

4. 前記非金属は、高導電性の炭素材料からなる請求の範囲 1、2 又は 3 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

5. セパレータの膜－電極接合体と接する面は、膨張黒鉛の粒子からなる成形体により構成されている請求の範囲 1、2、3 又は 4 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

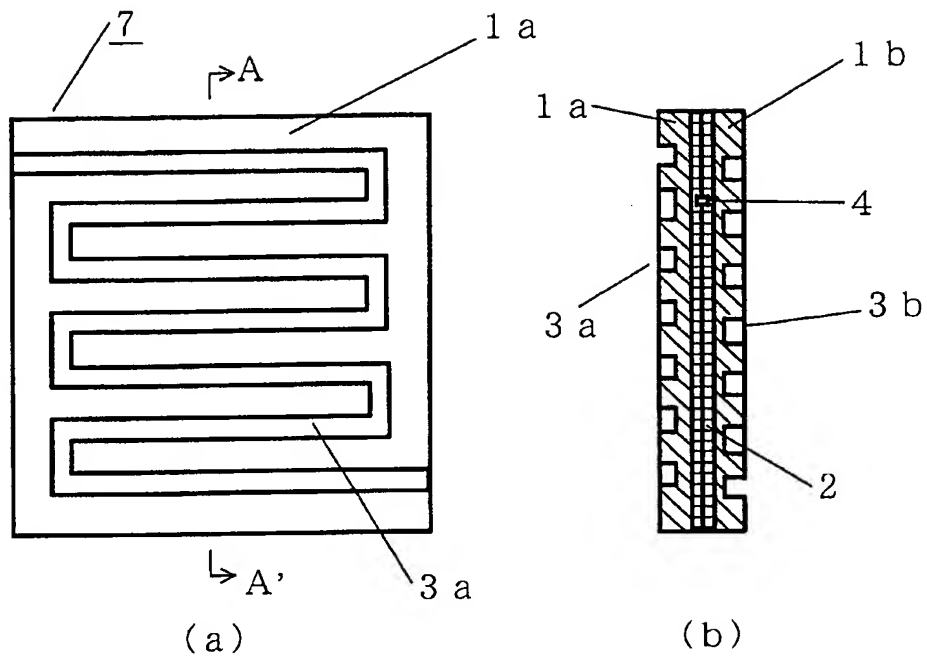
6. 前記セパレータは、高導電性の炭素材料を含む導電ペーストを用いて印刷法又は塗工法により、内部に前記流体流路を有する金属からなる層の両面に高導電性の炭素材料からなる層が形成されたものである請求の範囲 4 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

7. 前記流体流路の側壁の表面には、セラミックスを含み抵抗率が  $3 \times 10^{-4} \Omega$

・  $\text{cm}$ 以下である被膜が形成されている請求の範囲 1、2、3、4、5 又は 6 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

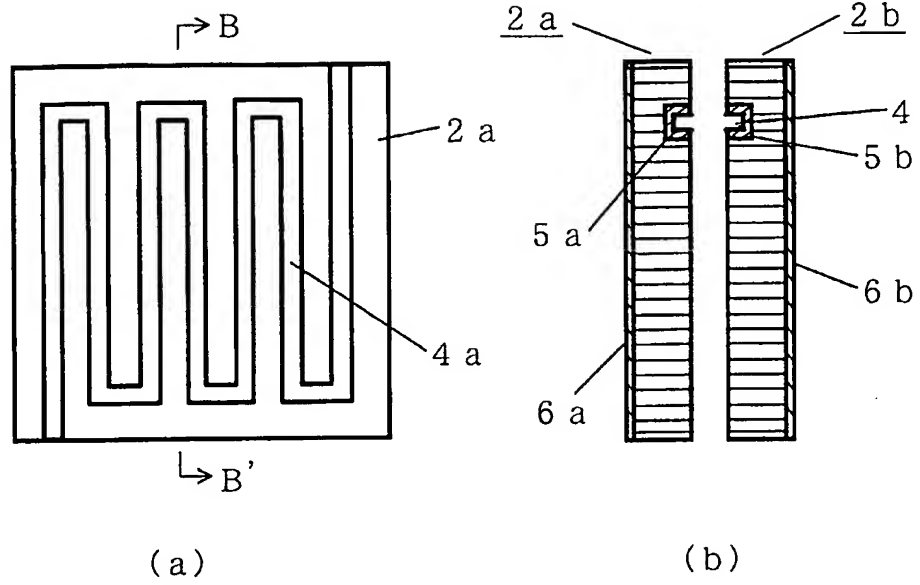
8. 前記金属と前記非金属との界面には、セラミックスを含み抵抗率が  $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である層が配置されている請求の範囲 1、2、3、4、5、6 又は 7 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

図 1



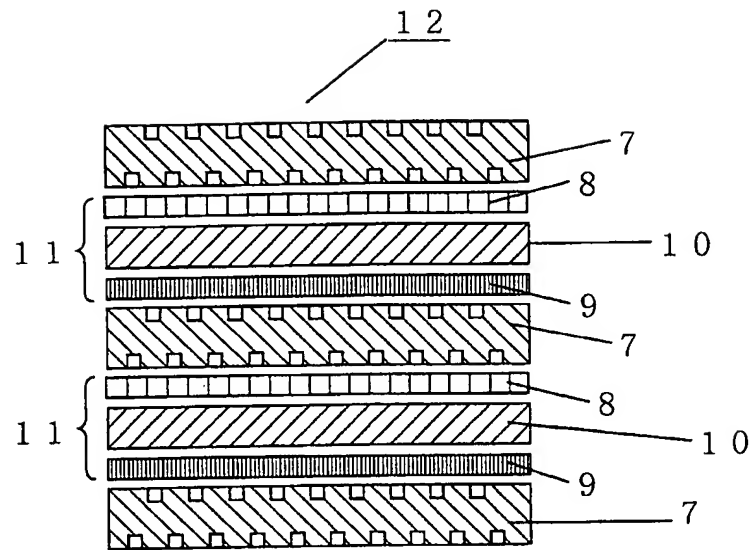
2/3

2



3/3

図 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00256

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1960-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5736269, A (Honda Giken Kogyo Kabusiki Kaisha), 07 April, 1998 (07.04.98), Figs. 20, 21 & JP, 09-63602, A (Honda Motor Co., Ltd.), 07 March, 1997 (07.03.97), Fig. 10	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 April, 2000 (11.04.00)		Date of mailing of the international search report 18 April, 2000 (18.04.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office  Facsimile No.		Authorized officer  Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/00256

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1960-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US5736269A (Honda Giken Kogyo Kabusiki Kaisha) 7. Apr. 1998 (07. 04. 98) fig. 20, fig. 21 & JP09-63602A (本田技研工業株式会社) 7. 3月. 1997 (07. 03. 97), 図10	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 11. 04. 00

国際調査報告の発送日 18.04.00

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 4 X 9275  
高木 康晴  
電話番号 03-3581-1101 内線 3477



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**